

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

—
PARIS
—

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 523 769

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 04622

(54) Electrolyte solide polymère.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 7) H 01 M 6/18, 4/38.

(22) Date de dépôt..... 18 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 23-9-1983.

(71) Déposant : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR) établisse-
ment public. — FR.

(72) Invention de : Michel Armand.

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

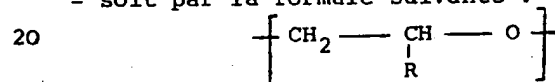
Electrolyte solide polymère.

L'invention concerne un nouvel électrolyte solide polymère utilisable notamment pour la réalisation de générateurs électrochimiques.

On a décrit dans la demande de brevet européen n° 0013.199 "Générateurs électrochimiques de production de courant et nouveaux matériaux pour leur fabrication" un générateur dont l'électrolyte est constitué, au moins en partie, par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire solide plastique. Selon cette demande, 0.013.199, le matériau macromoléculaire est formé, au moins en partie, d'un ou plusieurs homo- ou copolymères dérivés d'un ou plusieurs monomères comportant au moins un hétéroatome, par exemple l'oxygène ou l'azote, apte à former des liaisons du type donneur

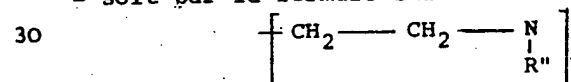
accepteur avec le cation du composé ionique. Les matériaux macromoléculaires utilisés selon cette même demande sont ceux représentés :

- soit par la formule suivante :



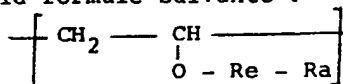
dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou l'un des groupes Ra, -CH₂-O-Ra, -CH₂-O-Re-Ra, -CH₂-N=(CH₃)₂ avec Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant notamment 1 à 16, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, Re représentant un radical polyéther de formule générale -(CH₂-CH₂-O)_p-, p ayant une valeur de 1 à 100, notamment de 1 à 2,

- soit par la formule suivante :



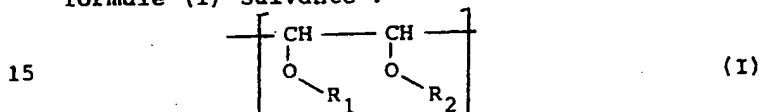
dans laquelle R'' représente Ra, -Re-Ra, avec Ra et Re ayant respectivement l'une des significations sus-indiquées,

- soit par la formule suivante :

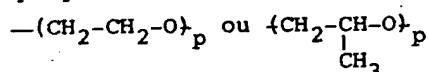


dans laquelle Ra et Re ont respectivement l'une des significations sus-indiquées.

Selon la présente invention, l'électrolyte solide polymère est constitué par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire plastique et il est caractérisé en ce que ledit matériau macromoléculaire est formé, au moins en partie, par un homo- ou copolymère, dérivé d'un ou plusieurs motifs monomères représentés par la formule (I) suivante :



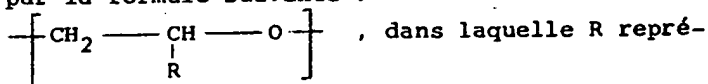
dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun l'un des groupes Ra, Re-Ra, avec Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, et Re étant un polyéther de formule :



dans lesquelles p est un nombre entier compris entre 1 et 100.

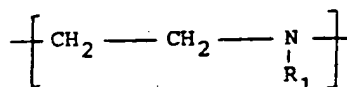
Les matériaux macromoléculaires peuvent être, selon un mode de réalisation de l'invention, des copolymères issus de la polymérisation du monomère représenté par la formule (I) et d'un monomère représenté :

- soit par la formule suivante :

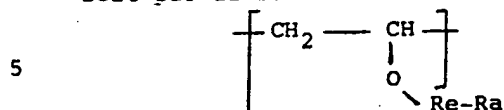


l'un des groupes Ra, $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ra}$, $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{Re} - \text{Ra}$, $-\text{CH}_2 - \text{N} = (\text{CH}_3)_2$,

- soit par la formule :



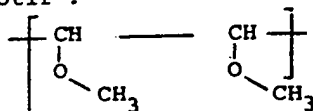
- soit par la formule :



Les radicaux R_1 , Re, Ra ayant, dans ces formules, la même signification que dans la formule (I).

D'une manière préférentielle, le cation du composé ionique est un cation dérivé d'un métal alcalin, ou l'ion ammonium, et l'anion est un anion à charge délocalisée, par exemple un anion d'acide fort.

Parmi les électrolytes constitués selon la présente invention, on préférera ceux pour lesquels le matériau macromoléculaire est un homo- ou copolymère dérivé du motif :



et le cation du composé ionique en solution est choisi parmi les dérivés du lithium, du potassium et du sodium.

De préférence encore, les homo- ou copolymères sont amorphes et selon une autre caractéristique préférentielle, ils ont une masse moléculaire supérieure à 10.000, notamment supérieure à 100.000.

Les électrolytes selon la présente invention conviennent particulièrement pour la réalisation de générateurs électrochimiques en particulier en association avec une électrode négative constituée d'un matériau apte à fournir un cation correspondant à celui du composé ionique en solution et une électrode positive apte à incorporer la forme non ionisée de ce cation. Par exemple, l'électrode négative peut être constituée par un métal alcalin, un composé inter-métallique, un alliage, un composé d'insertion ou analogue, et l'électrode positive peut être constituée par un matériau contenant

un composé dérivé d'un métal de transition par exemple un chalcogénure formant un composé d'insertion avec les métaux alcalins et permettant la diffusion du métal alcalin dans sa structure.

- 5 On peut aussi réaliser au moins une des électrodes, par exemple la positive, en faisant un composite de la matière active d'électrode et de la solution solide du composé ionique dans le matériau macromoléculaire. On peut aussi incorporer à ce composite, un composé
10 inerte à conduction électronique. De telles électrodes sont par exemple décrites dans la demande de brevet européen n° 0013199.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples ci-joints destinés à l'illustrer mais n'en
15 constituant en aucune façon une limitation.

1er exemple.

On a réalisé un électrolyte solide polymère par mise en solution d'iodure de lithium dans un polydiméthoxyéthylène, de masse moléculaire supérieure à
20 100.000.

Pour cela, on a préparé le polydiméthoxyéthylène par polymérisation du cis 1-2 diméthoxyéthylène dans du toluène, à une température de -78°C. La réaction de polymérisation a été initiée par un complexe de
25 trifluorure de bore et de diméthyléther. Après isolement du polymère, on en a effectué une solution dans de l'acétonitrile en présence d'iodure de lithium, dans des proportions telles que l'on avait un rapport d'atomes d'oxygène et d'atomes de lithium O/Li égal à 8.

30 Après évaporation du solvant sur une plaque de polytétrafluoroéthylène, on a obtenu un film d'électrolyte solide pour lequel on a déterminé que la conductivité était supérieure à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour une température de 80°C.

35 2ème exemple.

On a réalisé un électrolyte par mise en solu-

tion, dans le même polydiméthoxyéthylène que celui de l'exemple 1, de perchlorate de sodium Na ClO_4 , avec le rapport $\text{O/Na} = 10$. On a vérifié de même que la conductivité était supérieure à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 80°C .

5 3ème exemple.

On a repris les exemples précédents en effectuant une solution solide de trifluorométhane sulfonate de potassium ($\text{CF}_3 \text{ SO}_3 \text{ K}$) dans du polydiméthoxyéthylène de masse moléculaire supérieure à 100.000. Le rapport
10 O/K était égal à 12. On a vérifié que la conductivité était supérieure à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour 80°C .

4ème exemple.

On a réalisé un générateur électrochimique de production de courant, du type secondaire, en associant
15 le film d'électrolyte solide, obtenu à l'exemple 1, à deux électrodes.

L'électrode négative était constituée par un alliage de lithium et d'aluminium contenant 50 % at. de lithium et d'électrode positive par un composite de
20 TiS_2 et d'électrolyte solide, (60 % d'électrolyte solide en volume).

Après une première charge, on a mesuré la tension en circuit ouvert et le courant de décharge pour la température de 80°C . Les résultats obtenus
25 sont les suivants :

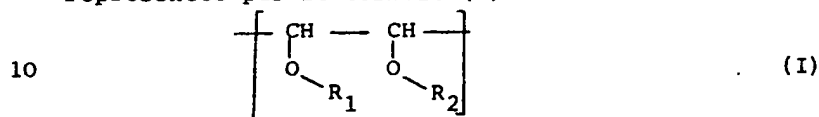
E circuit ouvert : 2,3 V

i décharge : $> 0,1 \text{ mA/cm}^2$

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits mais au contraire elle englobe
30 toutes les variantes.

REVENDICATIONS

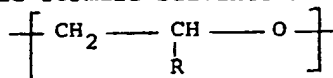
1. Electrolyte solide polymère constitué par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire plastique, caractérisé en ce que ledit matériau macromoléculaire est formé, au moins en partie par un homo- ou copolymère, dérivé d'un ou plusieurs motifs monomères représentés par la formule (I) suivante :



- dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun l'un des groupes R_a ; R_e-R_a , avec R_a représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, et R_e étant un polyéther de formule $-(CH_2-CH_2-O)_p$ ou $-(CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O)_p$ dans lesquelles p est un nombre entier variant de 1 à 100.

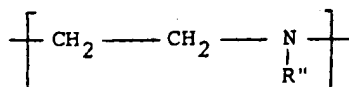
2. Electrolyte solide polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire est un copolymère issu de la copolymérisation d'un monomère représenté par la formule (I) et d'un monomère représenté :

- soit par la formule suivante :



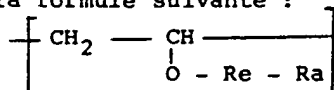
- dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou l'un des groupes R_a , $-\text{CH}_2-\text{O}-R_a$, $-\text{CH}_2-\text{O}-R_e-R_a$, $-\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_3)_2$ avec R_a représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant notamment 1 à 16, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, R_e représentant un radical polyéther de formule générale $-(CH_2-CH_2-O)_p-$, p ayant une valeur de 1 à 100, notamment de 1 à 2,

- soit par la formule suivante :



dans laquelle R'' représente Ra, -Re-Ra, avec Ra et Re ayant respectivement l'une des significations sus-indiquées,

- soit par la formule suivante :



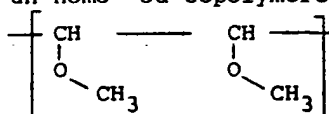
dans laquelle Ra et Re ont respectivement l'une des significations sus-indiquées.

3. Electrolyte solide polymère selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé ionique comporte un cation dérivé d'un métal alcalin et un anion à charge délocalisée.

4. Electrolyte solide polymère selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé ionique comporte des ions ammonium.

5. Electrolyte solide polymère selon la revendication 3, caractérisé en ce que le cation du composé ionique est choisi parmi les dérivés du lithium, du potassium et du sodium.

6. Electrolyte solide polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire est un homo- ou copolymère dérivé du motif :

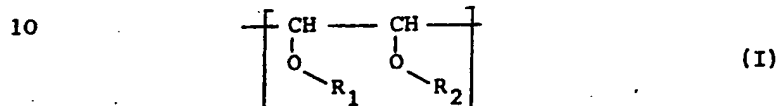


7. Electrolyte solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire a une masse moléculaire supérieure à 10.000 notamment supérieure à 100.000.

8. Electrolyte solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les homo- ou copolymères sont amorphes.

9. Générateur électrochimique de production de courant électrique comprenant une électrode négative

constituée par un matériau apte à fournir un ion alcalin, une électrode positive apte à incorporer les atomes de ce même métal et un électrolyte constitué, au moins partiellement, par une solution solide d'un composé ionique
 5 entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire plastique, caractérisé en ce que ledit matériau macromoléculaire est constitué, au moins en partie, par un homo- ou copolymère, dérivé d'un ou plusieurs motifs monomères représentés par la formule (I) suivante :



dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun l'un des groupes R_a , R_e - R_a , avec R_a
 15 représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, et R_e étant un polyéther de formule $\{CH_2-CH_2-O\}_p$ ou $\{CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O\}_p$ dans lesquelles p est un nombre entier
 20 variant de 1 à 100.